

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER

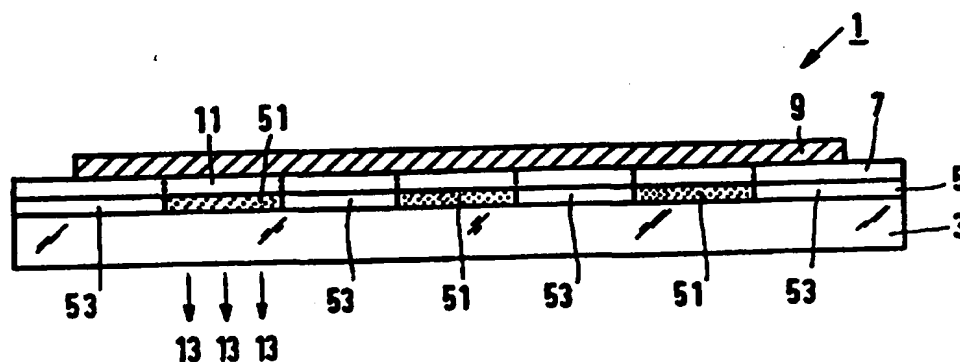
WO 9608047A2

(51) International Patent Classification 6 : H01L 51/10, 51/40		A2	(11) International Publication Number: WO 96/08047
			(43) International Publication Date: 14 March 1996 (14.03.96)
(21) International Application Number: PCT/IB95/00701		(81) Designated States: JP, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) International Filing Date: 28 August 1995 (28.08.95)		Published Without international search report and to be republished upon receipt of that report.	
(30) Priority Data: 94202543.8 6 September 1994 (06.09.94) EP (34) Countries for which the regional or international application was filed: AT et al.			
(71) Applicant: PHILIPS ELECTRONICS N.V. [NL/NL]; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL).			
(71) Applicant (for SE only): PHILIPS NORDEN AB [SE/SE]; Kottbygatan 5, Kista, S-164 85 Stockholm (SE).			
(72) Inventors: STARING, Aemilianus, Gradus, Johannes; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL). BRAUN, David; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL).			
(74) Agent: STOLK, Steven, Adolph; Internationaal Octrooibureau B.V., P.O. Box 220, NL-5600 AE Eindhoven (NL).			

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISING A TRANSPARENT STRUCTURED ELECTRODE LAYER MADE FROM A CONDUCTIVE POLYMER

(57) Abstract

A description is given of an electroluminescent (EL) device (1) composed of polymeric LEDs comprising an active layer (7) of a conjugated polymer and a transparent polymeric electrode layer (5) having electroconductive areas (51) as electrodes. Like the active layer (7), the electrode layer (5) can be manufactured in a simple manner by spin coating. The electrode layer



(5) is structured into conductive electrodes (51) by exposure to UV light. The electrodes (9 and 51) jointly form a matrix of LEDs for a display. When a flexible substrate (3) is used, a very bendable EL device is obtained.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2001-506393
(P2001-506393A)

(43)公表日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/28		H 0 5 B 33/28	
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 21 頁)

(21)出願番号 特願平8-509344
 (86)(22)出願日 平成7年8月28日(1995.8.28)
 (85)翻訳文提出日 平成8年5月7日(1996.5.7)
 (86)国際出願番号 PCT/IB95/00701
 (87)国際公開番号 WO96/08047
 (87)国際公開日 平成8年3月14日(1996.3.14)
 (31)優先権主張番号 94202543.8
 (32)優先日 平成6年9月6日(1994.9.6)
 (33)優先権主張国 ヨーロッパ特許庁(EP)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP

(71)出願人 フィリップス エレクトロニクス ネムローゼ フェンノートシャップ
 オランダ国 5621 ベーアー アイन्दーフェン フルーネヴァウツウェッハ 1
 (72)発明者 スタリング アエミリアヌス ヘラダス ヨハヌス
 オランダ国 5621 ベーアー アイन्दーフェン フルーネヴァウツウェッハ 1
 (72)発明者 ブラウン デヴィッド
 オランダ国 5621 ベーアー アイन्दーフェン フルーネヴァウツウェッハ 1
 (74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

(54)【発明の名称】 導電性ポリマー製の透明な構造を付与した電極層を有するエレクトロルミネセント装置

(57)【要約】

共役ポリマーの活性層(7)および電極として導電性領域(51)を有する透明ポリマー電極層(5)を備えた、ポリマーLEDから構成された、エレクトロルミネセント(EL)装置(1)を記載する。活性層(7)と同様に、電極層(5)を、簡単な方法で、回転塗布により製造することができる。電極層(5)に構造を付与して導電性電極(51)とするには、UV光に露光する。電極(9および51)は、共同で、ディスプレイ用のLEDのマトリックスを形成する。可撓性基板(3)を用いる際には、高度に彎曲可能なEL装置が得られる。

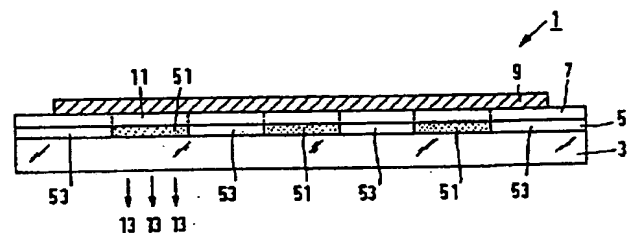


FIG. 2

【特許請求の範囲】

1. 半導電性共役ポリマー製の活性層を備えたエレクトロルミネセント装置であつて、この層が、第1の電極層と第2の電極層との間に位置し、ここで、少なくとも第1の電極層が、発光される光を透過し、活性層中に正孔を注入するのに適する導電性ポリマーを含むエレクトロルミネセント装置において、
電気絶縁ポリマーの、あるパターンを有する領域が、透明な（または第1の）電極層中に設けられていることを特徴とするエレクトロルミネセント装置。
2. 第1の電極層が、ポリアニリンを含むことを特徴とする請求の範囲1記載のエレクトロルミネセント装置。
3. 第1の電極層が、ポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフエンを含むことを特徴とする請求の範囲1記載のエレクトロルミネセント装置。
4. 活性層が、共役2, 5-置換ポリ(p-フェニレンビニレン)を含むことを特徴とする請求の範囲1記載のエレクトロルミネセント装置。
5. 活性層が、ポリ[2-メトキシ, 5-(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-p-フェニレンビニレン]を含むことを特徴とする請求の範囲4記載のエレクトロルミネセント装置。
6. 請求の範囲1記載のエレクトロルミネセント装置を製造するにあたり、導電性ポリアニリンの第1の電極層および半導電性共役ポリマーの活性層を、基板上に、溶液から連続的に設け、その後第2の電極層を、活性層上に設ける方法において、
第1の電極層を製造するにあたり、導電性ポリアニリンおよび光化学ラジカル形成剤を溶媒に溶解した溶液を用い、この溶液を、基板上に層として塗布し、その後前記層を乾燥し、次にあるパターンを有する輻射線に露光し、これにより電気絶縁ポリアニリンを、露光した領域に形成することを特徴とする、エレクトロルミネセント装置の製造方法。
7. 請求の範囲1記載のエレクトロルミネセント装置を製造するにあたり、導電性ポリマーの第1の電極層および半導電性共役ポリマーの活性層を、基板上に、溶液から連続的に設け、その後第2の電極層を、活性層上に設ける方法にお

いて、

第1の電極層が、導電性ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフエン (PEDOT) を含み、この電極層を製造するために、3,4-エチレンジオキシチオフエンモノマー、酸化剤および有機塩基を溶媒に溶解した溶液を用い、この溶液を、基板上に層として塗布し、その後前記層を、あるパターンを有する輻射線に露光し、その後加熱し、これにより電気絶縁ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフエンを、露光した領域に形成することを特徴とする、エレクトロルミネセント装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

導電性ポリマー製の透明な構造を付与した電極層を有する

エレクトロルミネセント装置

本発明は、半導電性共役ポリマー製の活性層を備えたエレクトロルミネセント装置に関し、この活性層は、第1の電極層と第2の電極層との間に位置し、ここで、少なくとも第1の電極層は、発光される光を透過し、活性層中に正孔を注入するのに適する導電性ポリマーを含む。本発明はまた、このような共役ポリマーを用いる、エレクトロルミネセント（EL）装置の製造方法に関する。

活性層および2つの電極層は、共同で、発光ダイオード（LED）を構成する。エレクトロルミネセント装置は、1つのLEDを備えるが、あるいはまた、一層多くのLEDを、例えば、発光表面のマトリックスの形態で、例えばディスプレイ用に備えることができる。

ソリッドステートLEDは、現在、発光源として、並びに、例えばディスプレイおよび表示器ランプにおいて、頻繁に用いられている。EL構造の活性または発光層としては、しばしば、伝統的なIII~V半導体化合物、例えばドーブしたGaAsおよびGaPが用いられる。作動は、半導体物質中に、活性層のいずれかの側に配置された電極から注入される、電子-正孔の対の再結合に基づいている。前記の再結合の結果、エネルギーが、（可視）光線の形態で放出される；この現象は、一般的には、エレクトロルミネセンスと呼ばれる。波長および従って発光された光の色は、半導体物質のバンドギャップにより決定される。

これらの無機半導体物質を、よく知られている技術と組み合わせて用いると、例えば大きさが数センチメートルの大きい表面を有するディスプレイを製造することは、極めて困難である。さらに、発せられた光により得られる色は、可視スペクトルの長波長部分に限定される。

半導電性有機ポリマーを用いることにより、EL装置に用いるのに適する物質の数が増加する。半導電性有機ポリマーは、共役ポリマー鎖を有する。バンドギャップ、電子親和力およびイオン化ポテンシャルは、適切な共役ポリマー鎖および

適切な側鎖を選択することにより、設定することができる。導電性ポリマーと

は異なり、これらの共役ポリマーは、ドーピングされていない。このようなポリマー物質製の活性層は、適切なモノマーを出発物質として用いるCVD方法により、または可溶性非共役ポリマー先駆物質の溶液を回転塗布して、これを熱後処理によって共役ポリマーに転化することにより、製造することができる。好ましくは、活性層を、可溶性共役ポリマーの溶液を回転塗布することにより製造する。これらの方法により、大きい発光表面を有するLEDおよびディスプレイを、簡単な方法で製造することが可能になる。ポリマー箔を基板として用いる場合には、機械的に可撓性のLEDおよびディスプレイを製造することができる。

活性層を、2つの導電性物質製の電極層の間に配置する。前記電極層の少なくとも一方は、活性層で発せられた光に対して透過性または半透過性でなければならない。一方の電極層は、活性層中に正孔を注入する（陽）極として作用する。この電極層の物質は、高い仕事関数を有し、一般的に、酸化インジウムまたは酸化スズインジウム（ITO）製の層により形成される。さらに、このような層は、活性層において発せられた光を透過する。特に、ITOが、導電率が十分であり、透明度が高いため、適切である。他方の電極層は、活性層中に電子を注入する（陰）極として作用する。この層に用いる物質は、比較的低い仕事関数を有し、一般的に、例えば、インジウム、カルシウム、バリウムまたはマグネシウムの層から形成される。

ITOの電極層を、真空蒸発、スパッタリングまたはCVD法により設ける。この電極層および、しばしば、例えばカルシウム製の陰極層に、慣例的な写真平版方法により、または真空蒸発の間これを部分的に、ディスプレイ用の所望のパターンに対応するマスクを用いて覆うことにより、構造を付与する。代表的なディスプレイの例において、第1および第2の電極層の電極は、互いに直角に横切る線状の構造を有し、従って、独立して駆動可能な方形のLEDのマトリックスを形成する。この方形のLEDは、ディスプレイのピクセルまたは画素を構成する。第1および第2の電極層の電極を、電源に接続する場合には、発光ピクセルを、電極が交差する箇所に形成する。このようにして、ディスプレイを、簡単な方法により、形成することができる。しかし、酸化物、例えばITOは、欠点を

有する。その欠点は、これらの物質が、機械的に可撓性のLEDおよびディスプレイが望ましい場合には、適当でない程度に脆いことである。LEDを、鋭角に曲げる場合には、酸化物が破損し、亀裂の位置において、透明度および導電性が失われる。

G. Gustafsson等による「Nature」第357巻、第477～479頁(1992)中の記事からは、LEDにおいて、ITOの代わりに、半導電性共役ポリマー、導電性ポリアニリン(PANI)製の活性層を、正孔注入電極として作用する均一な導電性層として用いることが知られている。導電性PANIは、基板上に、フィルムとして、容易に回転塗布することができる。金属酸化物とは異なり、導電性PANIは、彎曲可能なポリマーLEDおよびディスプレイを製造することができる程度に、機械的に可撓性である。電子注入電極としては、カルシウム電極を用い、これに、真空蒸発方法中にマスクにより得られるパターンに従って、構造を付与する。

発光ピクセルを得るために、両方の電極に、あるパターン、例えば線状形態に従って構造を付与し、このようにして、ディスプレイ用の個別に駆動可能なマトリックスを形成しなければならない。前記記事には、PANI電極層に構造を付与して電極とすることは示唆されておらず、いかにしてPANI層に、あるパターンに従って構造を付与して電極とすることができるかもまた示されていない。

本発明の目的は、特に、正孔を注入するための透明な電極層が、ポリマーを有し、さらに、これに構造を付与して電極とした、新規なエレクトロルミネセント装置を提供することにある。本発明の他の目的は、このようなエレクトロルミネセント装置および、特に、構造を付与された透明ポリマー電極層の製造方法であって、前記電極層を、溶液から、特に回転塗布により形成する方法を提供することにある。

これらの目的は、序文に記載したエレクトロルミネセント装置であって、本発明に従って、電気絶縁ポリマーの、あるパターンを有する領域を、透明(または第1の)電極層中に設けることを特徴とするエレクトロルミネセント装置により、達成される。ポリマー製の透明電極層に構造を付与する。即ち、これは、異なる電気的特性を有する領域を有する。この意味は、位置によって、電極層のポリ

マーが、導電性および非導電性状態の両方で存在することである。真の正孔注入電極として作用する導電性領域に加えて、このポリマー層は、電気絶縁領域をも有する。「電気絶縁」は、本明細書中では、用いられる層の厚さにおいて、少なくとも $10^4 \Omega / \square$ の表面抵抗を意味するものと理解されたい。前記の層の厚さにおいて、導電性領域は、最大 $1 \text{ k} \Omega / \square$ の表面抵抗を有し、従って、電極として、適切に用いることができる。

透明電極層において適切に用いることができるポリマーは、ポリアニリン (PANI) およびポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) である。これらのポリマーを、導電性および電気絶縁性とすることができる。このことは、以下に示すようにして達成することができる。

活性層または発光層において用いるのに適する共役ポリマーは、ポリ(3-アルキルチオフェン) およびポリ(p-フェニレンビニレン) に基づいたポリマーである。好ましくは、可溶性共役ポリマーを用いる。その理由は、これらは、例えば、回転塗布方法で、容易に塗布することができるからである。

可溶性共役 P P V 誘導体の例には、ポリ(ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン) およびポリ(ジアルキル-p-フェニレンビニレン) がある。これらのポリマーのフェニレン基は、しばしば、それぞれ、アルコキシ基またはアルキル基で置換されている。第1の群の代表例には、例えば、活性層に用いられる際に黄色の光を発光するポリ[2-メトキシ, 5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン] (MEH-PPV) および、橙色の光を発光するポリ[2-メトキシ, 5-(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-p-フェニレンビニレン] がある。第2の群の代表例には、例えば：

ポリ[2-メチル-5-(n-ドデシル)-p-フェニレンビニレン]、

ポリ[2-メチル-5-(3, 7-ジメチルオクチル)-p-フェニレンビニレン]、および

ポリ[2-メチル-5-(4, 6, 6-トリメチルヘプチル)-p-フェニレンビニレン]

がある。最後の3種のポリマーは、活性層に用いられる際には、緑色の光を発光する。第1の群の合成は、D. Braun等による「Synthetic Metals」第66巻(1

)、第75～79頁(1994)中の記事および国際特許出願第WO92/16023号明細書に記載されている;第2の群の合成は、A.G.J. Staring等による「Advanced Materials」1994, 6, 934-937中の記事に記載されている。

共役ポリマーの調製に依存して、前記ポリマーは、5～10%の非共役単位を含むことができる。このような非共役単位は、活性層中の注入された電子あたりの光子の数により定義されるエレクトロルミネセンス効率を増大させることが見出された。

前記した共役PPV誘導体を、慣用されている有機溶媒、例えばクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素およびトルエンのような芳香族炭化水素に溶解することができる。アセトンおよびテトラヒドロフランもまた、溶媒として用いることができる。

共役ポリマーの重合度は、10～100,000の範囲内である。

共役ポリマーの活性層の厚さは、しばしば、10～250nmの範囲内であり、特に100～200nmの範囲内である。

LED構造を、例えばガラス、石英ガラス、セラミックまたは合成樹脂材料製の基板上に設けることができる。好ましくは、半透明または透明基板を用いる。可撓性エレクトロルミネセント装置が望ましい場合には、合成樹脂製の透明箔を用いる。適切な透明かつ可撓性の合成樹脂には、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエテンおよびポリ塩化ビニルがある。

半導電性共役ポリマーの活性層を、導電性物質製の2つの電極層の間に配置する。第1の電極層を、前記した導電製ポリマー、例えばPANIまたはPEDOTの透明な層により形成し、外部電源の陽極に接続する。この電極層の厚さは、100～500nmの範囲内である。この電極層は、正孔を活性層中に注入する作用を有する。第2の電極層は、電子を活性層中に注入する作用を有し、これを、外部電源の陰極に接続するかまたは接地する。この電極層用の材料は、低い仕事関数を有し、例えば、インジウム、カルシウム、バリウム、アルミニウムまたはマグネシウム製の層から形成されている。この第2の電極層の厚さは、10～

500 nmの範囲内である。薄い第2の電極層を用いる際には、活性層により発せられた光は、この第2の電極層および透明な第1の電極層の両方を透過する；この場合において、LEDは、光を、2つの側に発光する。厚い第2の電極層（層の厚さは約100 nm以上）を用いる場合には、この電極層の方向に発せられた光は、透明な第1の電極層の方向に反射される；この場合において、LEDは、光を、1つの側に発光する。特に、反応性バリウムまたはカルシウムを用いる際には、この第2の電極層を、例えば不活性金属またはエポキシあるいはこれらの両方から成る保護被膜で覆うのが効率的である。

本発明に従ってエレクトロルミネセント装置を製造するにあたり、ポリアニリン製の透明な（第1の）電極層および前記した可溶性共役ポリマー製の活性層の両方を、溶液から、適切な基板上に塗布する。溶媒を乾燥した後に、活性層に、例えば、カルシウム、バリウム、アルミニウムまたはマグネシウム製の第2の電極層を設ける。

導電性および絶縁領域を第1のポリマー電極層中に得るために、本発明の方法は、第1の電極層を製造するにあたり、導電性ポリアニリンおよび光化学ラジカル形成剤を溶媒に溶解した溶液を用い、この溶液を、基板上に層として塗布し、その後前記層を乾燥し、次にあるパターンを有する輻射線に露光し、これにより電気絶縁ポリアニリンを、露光した領域に形成することを特徴とする。本発明の方法は、導電性ポリアニリンが、特定のラジカルがポリアニリン中で発生した際に、実質的に電気絶縁性となるという現象に基づいている。前記ラジカルは、光化学的に発生することができる。脂肪族ジフェニルケトン、例えば1-ベンゾイル-1-シクロヘキサノールは、極めて有効な光化学ラジカル形成剤である。露光した領域と露光していない領域との間の面抵抗の比率は、10¹より大きく、この結果、異なる電気的特性を有する領域が、ポリアニリン層中に形成する。このようにして、電極構造を、ポリアニリン層中に形成する。あるパターンを有する露光は、深いUV光（波長<320 nm）を照射することにより、例えばマスクを用いて行う。代表例において、導電性PANIは、層の厚さ200 nmにおいて、50 S/cmの比導電率および1 k Ω /□の面抵抗を有する。同一の層の厚さにおいて、実質的に非導電性であるPANIは、10¹⁰ Ω /□の面抵抗を有

する。

本発明の方法の他の例は、第 1 の電極層が、導電性ポリマー 3, 4-エチレンジオキシチオフエン (PEDOT) を含み、この電極層を製造するために、3, 4-エチレンジオキシチオフエンモノマー、酸化剤および有機塩基を溶媒に溶解した溶液を用い、この溶液を、基板上に層として塗布し、その後前記層を、あるパターンを有する輻射線に露光し、その後加熱し、これにより電気絶縁ポリマー 3, 4-エチレンジオキシチオフエンを露光領域に形成することを特徴とする。

代表的に、例えば Fe (III) 塩をドーピングするために用いられるモノマーおよび酸化剤を含む溶液は、通常不安定である。前記成分を混合するにあたり、ドーピングしたポリマーは、直ちに溶液中に形成され、従って基板上に導電性ポリマーパターンを形成することが可能になる。驚異的なことに、重合反応および/またはドーピング反応の反応速度は、少量の塩基を溶液に加えることにより、低下させることができることが見出された。塩基の濃度に依存して、室温での反応を、完全に抑制することができる。有効な塩基濃度の場合には、モノマーおよび適切な酸化剤を含む溶液は、室温で少なくとも 12 時間安定であることができる。即ち、重合は発生しない。これらの安定な溶液を用いて、薄膜を基板上に、例えば回転塗布により設けることができる。層を加熱した後に、導電性ポリマーが形成する。加熱前に、モノマーの回転塗布した層を、例えば UV 光に露光する場合には、驚異的なことに、これを加熱した後に、非導電性ポリマーが形成する。回転塗布した層を、あるパターンを有する輻射線に露光する場合には、加熱後に、導電性ポリマーが、露光していない領域に形成し、絶縁層 (即ち面抵抗が少なくとも 10^4 倍高い) が、露光した領域に形成する。

3, 4-エチレンジオキシチオフエン (EDOT) モノマー、適量の塩基および酸化剤としての Fe (III) 塩から構成された溶液は、室温で少なくとも 12 時間安定を維持する。この溶液の層を、基板に、回転塗布、吹付または浸漬被覆により設けることができる。この層を、深い UV 光 ($\lambda < 300 \text{ nm}$) に、あるパターンに従って露光する。その後、この層を、約 110°C に加熱し、これにより、重合反応を開始する。露光していない領域において、低い面抵抗を有する導電性ポリマーが形成し、絶縁層が、深い UV 光に露光した領域に形成する。次に

この層を、随意に、例えば水、メタノールまたは1-ブタノールで抽出することができる。この抽出工程において、形成した還元された酸化剤、例えばFe(II)塩を、層から除去する。

得られた面抵抗および、少なくとも 10^4 倍の、露光した領域と露光していない領域との間の面抵抗の差異は、PEDOT層の電極構造に十分である。代表例において、導電性PEDOTは、層の厚さ140nmにおいて、 300 S/cm の比導電率および $240\ \Omega/\square$ の面抵抗を有する。実質的に非導電性であるPEDOTは、 $0.7 \cdot 10^{-4}\ \Omega/\square$ の面抵抗および 10^{-4} S/cm の比導電率を有する。高い導電率に加えて、導電性PEDOT層は、UV光安定性を示す($\lambda > 300\text{ nm}$)。PEDOTの温度安定性は、しばしば、他の既知の導電性ポリマーの温度安定性より良好である。同一の層の厚さにおいて、PEDOTは、PANiよりも、可視光線の透過性が高い。

PEDOTのエチレン基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基またはアルコキシ基で置換していてもよい。これらの置換基は、EDOTモノマーの可溶性を改善する。

本発明のこの方法に用いるのに適切な酸化剤は、例えば、可溶性Fe(III)塩、例えばトリス(トルエンスルホネート)Fe(III)、Cu(II)塩、例えば $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、およびCe(IV)塩である。適切な有機酸化剤は、例えば2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノパラベンゾキノン(DDQ)である。

この方法に用いるのに適切な可溶性塩基は、例えば、イミダゾール、ジシクロヘキシルアミンおよび1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)である。

前記した無機基板を、基板として用いることができるが、好ましくは、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエテンまたはポリ塩化ビニル製の透明可撓性ポリマー基板を用いる。

第1の電極層および活性層を溶液から設けるために、既知の任意の方法を用いることができるが、好ましくは、両方の層を、回転塗布により塗布する。活性層の厚さは、しばしば、10~250nmの範囲内であり、これは、特に、溶媒中

で用いられるポリマーの濃度および回転塗布中の回転数に依存する。

乾燥後、活性層に、電子を活性層中に注入するための電極層として作用する第

2の導電性層を設ける。この電極層を、前記した材料、例えば、インジウム、カルシウム、バリウムまたはマグネシウム製とすることができる。この第2の層を、スパッタリングまたは真空蒸発により設けることができる。真空蒸発またはスパッタリング中に、活性層にマスクを提供することにより、電極層に構造が提供される。反応性バリウムを、第2の電極層として用いる場合には、前記層を、例えば不活性金属またはエポキシあるいはこれらの両方から成る保護被膜で覆うのが好ましい。

本発明のこれらのおよび他の観点は、以下に記載する例から明らかである。

図面において、

図1は、ディスプレイの形態のエレクトロルミネセント装置の平面図である。

図2は、図1の線II-IIに沿った断面図である。

図3は、共役ポリ〔2-メトキシ、5-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-p-フェニレンビニレン〕の繰り返し単位の構造式を示す図である。

図4は、本発明のLEDのI-VおよびL-V特性を示す図である。

実施例1

導電性ポリアニリン(PANI)の被膜溶液の調製

導電性ポリアニリンを、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の水溶液をアニリンの塩酸溶液に加えることにより調製した。沈殿したポリアニリンを濾別し、水で洗浄した。

この合成は、Y. Cao等による「Polymer」30, 2305-2311(1989)中の記事に記載されている。2gの被膜溶液を調製した。これは、0.5重量%の導電性ポリアニリンをm-クレゾールに溶解したものであった。0.15gの1-ベンゾイル-1-シクロヘキサノールを、この溶液に、光化学ラジカル形成剤として加えた。

ディスプレイ用のポリマーLEDの製造

図1において、符号1は、ディスプレイの形態のポリマーエレクトロルミネセント装置の構造の平面図を示す。図2は、図1の線II-IIに沿った断面図である

。厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート製の基板3に、導電性PANIの層を、前記溶液を回転塗布することにより塗布した。この層を、90℃で1分間乾燥し、これにより、厚さ200nmのPANIの電極層5を形成した。その

後、電極層5を、Hgランプから発せられた深いUV光(波長<320nm)の、あるパターンを有する輻射線に、マスクを用いて、窒素雰囲気中で露光した。電極層5の露光していない領域51は、1k Ω /□の面抵抗を有する(比導電率の計算値は50S/cm)一方、露光した領域53は、10⁻⁴ Ω /□を超える面抵抗を有していた。導電性および非導電性PANIは共に、可視光線に対して透過性であった。その場でドーブした導電性PANIを、非導電性PANIの領域53により包囲し、従って以降の平面化(planarization)工程を省略することができる。

電極層5中の導電性領域51は、正孔を活性層7中に注入する電極として作用し、これを、その後の工程において設け、これは、図3に示す繰り返し単位を有する共役PPV(ポリ[2-メトキシ, 5-(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-p-フェニレンビニレン])製である。類似のPPV、即ちMEH-PPVの調製は、国際特許出願第WO92/16023号明細書に記載されている。図3のPPVの調製は、既知の方法と同様にして、4-メトキシフェノールおよび1-ブプロモ-3, 7-ジメチルオクタンを出発物質として用いることにより実施する。150nmの厚さを有する活性層7を調製するには、共役2, 5-ジアルコキシ置換PPVの1~3重量%溶液を回転塗布する。溶媒としては、トルエン、キシレン、THFまたはこれらの混合物を用いることができる。カルシウム電極9を、マスクを用いて、活性層7上で、2 \cdot 10⁻⁴Paより低い圧力で真空蒸発する。カルシウム電極9は、250nmの層の厚さを有し、電子を活性層7中に注入する作用を有する。カルシウム電極9は、ポリマー電極51と、直角で交差する。両方のタイプの電極の重複する方形の領域は、ディスプレイの9つのLEDまたはピクセルを形成し、前記LEDまたはピクセルの1つを、図1および2において、11で示す。図1において、各タイプの電極を3つのみ示す。この数を増加させて、ピクセルの数を増加させることができることは、明らかである。

ポリマーエレクトロルミネセント装置の寸法は、 $5 \times 5 \text{ cm}$ である。

例により、カルシウム電極9の1つ（図1の中央の電極）およびポリマー電極51の1つ（図1の最も左の電極）をDC電源に接続し、カルシウム電極9を接地する。共役PPVの活性層7は、ピクセル11の位置で、均一な橙色の光を発

光し、これは、LEDから、基板3を通して発せられる（矢印13で示す）。前記の光は、 1000 Cd/m^2 の明るさを有し、従ってこれは、昼光条件下で明瞭に視覚可能である。このようにして、発光ピクセル11が形成する。他のピクセルは、関連する交差する電極が電源により駆動される場合に発光する。効率は0.3%である。即ち、活性層中に注入された電子1000個あたり3個の光子が発生する。

実施例2

0.35ミリモルの3,4-エチレンジオキシチオフエン（EDOT、供給者bayer AG）を、0.81ミリモルのトリス（トルエンスルホネート）Fe（III）および0.25ミリモルのイミダゾールを1.5gの1-ブタノールに溶解した溶液と混合した。得られた溶液を、メッシュの大きさが $0.5 \mu\text{m}$ のフィルターを通過させた。この溶液は、室温で少なくとも12時間安定であった。

この溶液を層として、基板3の上に回転塗布した。得られた層を、 50°C で、3分間乾燥した。実施例1に従って、層を、あるパターンを有するUV光（ $\lambda < 300 \text{ nm}$ ）の輻射線に、Hgランプにより露光し、これにより領域51を露光しないままとした。その後、この層を、 110°C に1分間加熱した。層を冷却した後、形成したFe（II）塩を、層から、1-ブタノールにより抽出した。抽出後、電極層5の平均の厚さは、 140 nm であった。電極層5の露光していない領域51は、 $240 \Omega/\square$ の面抵抗を有するポリ-3,4-エチレンジオキシチオフエン（PEDOT）を含んでおり、これから、比導電率は、 300 S/cm であると計算することができる。電極層5の露光した部分53は、 $0.7 \cdot 10^4 \Omega/\square$ の面抵抗を有する非導電性ポリマーを含んでいた。電極層5中の導電性領域51は、ポリ[2-メトキシ、5-（3,7-ジメチルオクチルオキシ）-p-フェニレンビニレン]（図3に示す繰り返し単位）の活性層7中に正孔を注

入する電極として作用する。

導電性および非導電性PEDOTは共に、可視光線を透過する。PEDOTの導電性領域51を、絶縁性PEDOTの領域53により包囲し、従って以降の平面化工程を省略することができる。

ポリマーエレクトロルミネセント装置の他の構成およびその特性は、実施例1

図4は、得られたLEDの特性を示す図であり、電流I（アンペア）を、電極間に印加した電圧V（ボルト）の関数として、対数プロットした。この図は、また、光の量L（エレクトロルミネセンス）（任意単位（a. u.））を電圧Vの関数として示す。LEDは、550～700nmの範囲で橙色の光を発光し、最大発光は、610nmの周辺であった。

本発明の方法により、大きい表面積を有するポリマーLEDを、簡単な方法で、回転塗布により製造することができ、電極層を導電性ポリマーから形成することができる。電極層に構造を付与して電極とするのに、あるパターンを有する輻射を行い、これにより、ディスプレイ用のピクセルを形成することができる。可撓性基板表面を用いる際には、本発明のLEDを、電極を損傷することなく容易に彎曲させることができる。

【 図 1 】

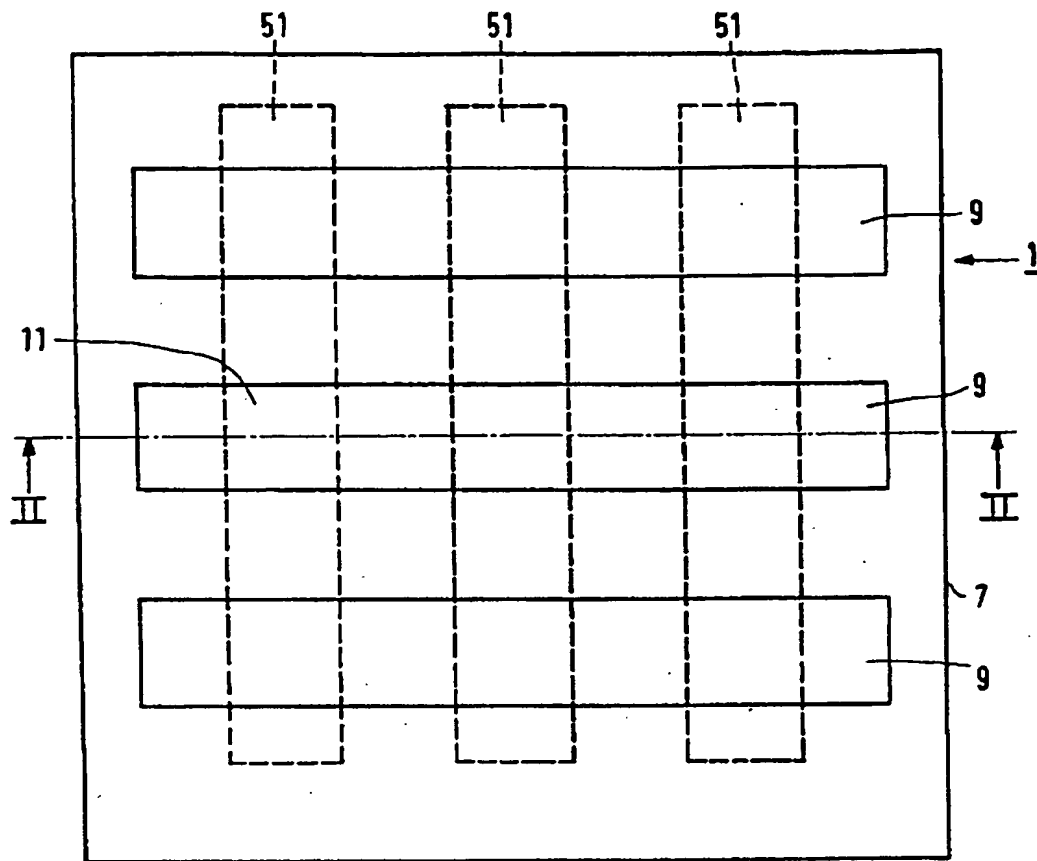


FIG.1

【 図 2 】

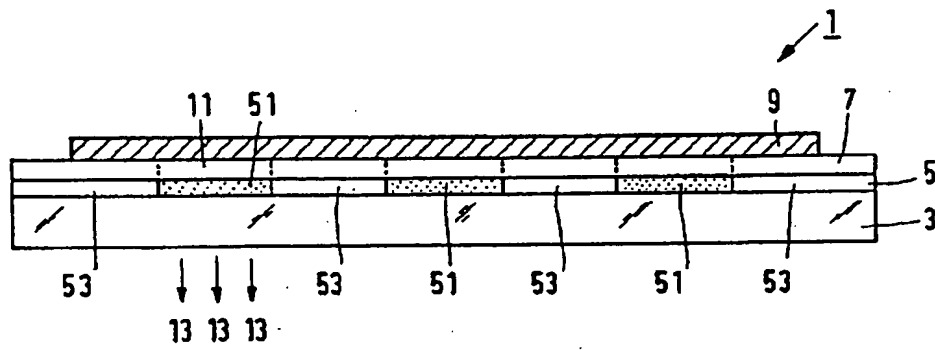


FIG.2

【 図 3 】

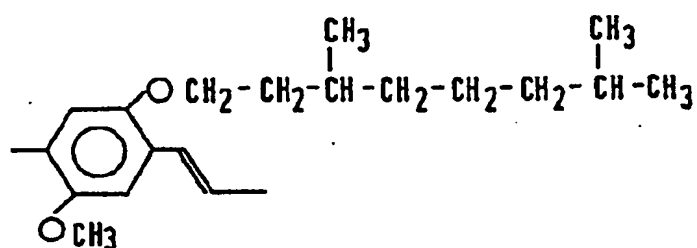


FIG.3

【 図 4 】

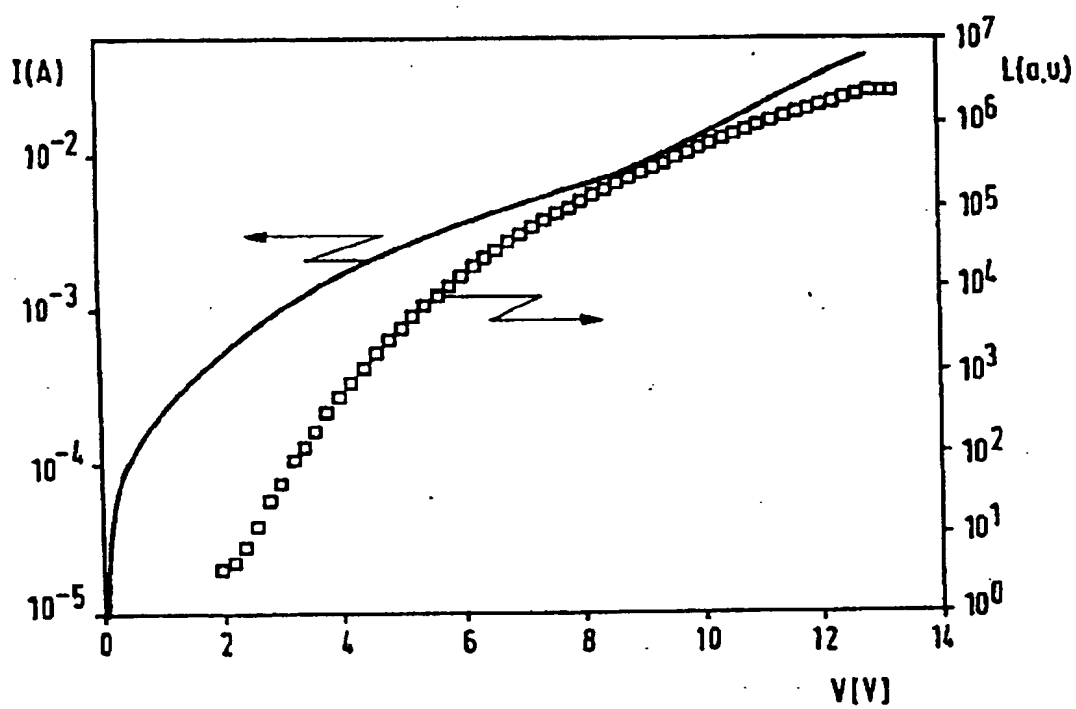


FIG.4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB 95/00701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC6: H01L 33/00, H01L 51/10, H01L 51/40 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
DIALOG: 2,351, 352, 434		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Nature, Volume 357, June 1992, G. Gustafsson et al, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", See whole document	1-2
Y	See whole document	3,7
A	See whole document	4-6
	--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 April 1996		09 -04- 1996
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer Pär Moritz Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB 95/00701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Solid State Ionics, Volume 69, No 2, July 1994, J.C.Gustafsson et al, "In situ spectroscopic investigations of electrochromism and ion transport in poly (3,4-ethylenedioxythiophene) electrode in a solid state electrochemical cell", page 145, column 1 - page 147, column 1, line 16, figure 1	3
A	page 145, column 1 - page 147, column 1, line 16, figure 1 --	1-2,4-7
Y,P	EP 0615257 A2 (N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN), 14 Sept 1994 (14.09.94), column 2, line 39 - column 4, line 13, figures 1,2, claims 1-3,5-8	7
A,P	column 2, line 39 - column 4, line 13, figures 1,2, claims 1-3,5-8 --	1-6
A,P	WO 9417556 A1 (FCI-FIBERCHEM, INC.), 4 August 1994 (04.08.94), page 2, line 8 - page 4, line 36, figures 1-7 --	1-5
A	Synthetic Metals, Volume 66, No 1, 1994, D.Braun et al, "Photo- and electroluminescence efficiency in poly (dialkoxy-p-phenylenevinylene)", See whole document --	1,4,5
A	Advanced Materials, Volume 6, No 12, 1994, E.G.J. Staring et al, "Photo- and Electroluminescence Efficiency in Soluble Poly (dialkyl-p-phenylenevinylene)", See whole document --	1,4,5
A	US 5198153 A (ANGELOPOULOS ET AL), 30 March 1993 (30.03.93), column 4, line 10 - column 5, line 6 --	1,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB 95/00701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Polymer, Volume 30, December 1989, Yong Cao et al, "Influence of chemical polymerization conditions on properties of polyaniline", See whole document --	1,2,6
A	US 4822638 A (YANIGER), 18 April 1989 (18.04.89), column 1, line 6 - column 3, line 2 -- -----	1,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

05/02/96

International application No.

PCT/IB 95/00701

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0615257	14/09/94	NONE	
WO-A1- 9417556	04/08/94	NONE	
US-A- 5198153	30/03/93	EP-A, A, A 0399299 JP-A- 3088819 US-A- 5200112 US-A- 5202061	28/11/90 15/04/91 06/04/93 13/04/93
US-A- 4822638	18/04/89	CA-A- 1291905 EP-A, A- 0417074 JP-T- 2502233 WO-A- 8806064	12/11/91 20/03/91 19/07/90 25/08/88